

**Dentrifice**

Patent Number: ☐ US5124143  
Publication date: 1992-06-23  
Inventor(s): MUEHLEMANN HANS R (CH); MUELLER KARL-HANS (DE); NEUMUELLER MATTHIAS (DE)  
Applicant(s): DEGUSSA (DE)  
Requested Patent: ☐ EP0268763, A3, B1  
Application Number: US19880281948 19881207  
Priority Number(s): DE19863639844 19861121  
IPC Classification: A61K7/16; C01B33/12; C09K3/14  
EC Classification: C01B33/193, A61K8/25, A61Q11/00, A61K8/22  
Equivalents: ☐ DE3639844, ES2051718T

---

**Abstract**

---

The toothpaste for preventative oral hygiene contains a mixture of synthetically prepared precipitated silicic acid and perlite in addition to a solvent as cleaning body. A mixture consisting of glycerol (86%) and water is used as solvent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 268 763 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87113005.0

51 Int. Cl. 4: A61K 7/16 , C01B 33/154

22 Anmeldetag: 05.09.87

30 Priorität: 21.11.86 DE 3639844

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.06.88 Patentblatt 88/22

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB LI NL SE

71 Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: Mühlemann, Hans R., Prof. Dr.  
Benstweg 8  
CH-8032 Zürich(CH)  
Erfinder: Müller, Karl-Hans, Dr.  
Robert-Koch-Strasse 17  
D-6454 Bruchköbel 1(DE)  
Erfinder: Neumüller, Matthias  
Lindenstrasse 18  
D-6467 Hasselroth 1(DE)

54 Zahnpflegemittel.

57 Die Zahnpasta zur vorbeugenden Zahnhygiene enthält neben einem Lösungsmittel als Putzkörper eine Mischung aus synthetisch hergestellter Fällungskieselsäure und Perlit.

Als Lösungsmittel wird ein Gemisch bestehend aus Glycerin (86 %) und Wasser verwendet.

EP 0 268 763 A2

## Zahnpflegemittel

Die Erfindung betrifft ein Zahnpflegemittel zur vorbeugenden Zahnhygiene.

Ein derartiges Zahnpflegemittel besteht in der Regel aus drei verschiedenen nach Härte eingeordneten Pasten (hart, mittel, weich), deren Struktur nicht mit einer üblicherweise allgemeinverwendeten Zahnpasta vergleichbar ist. Sie entspricht eher einer fast krümeligen Polierpaste. Diese krümelige Struktur ist bei Anwendung in der Mundhöhle mit einem Poliergerät notwendig, um Substanzverlust durch z.B. Spritzen zu vermeiden. Diese Pasten werden in Ergänzung zur täglichen Zahnpflege von Zahnhygienikern benutzt, um hartnäckig anhaftende Zahnbeläge zu entfernen. Diese zusätzliche Behandlung soll die Zahnpflege derart unterstützen, daß Karies verringert und somit zahnärztliche Behandlung weitgehend nahezu überflüssig wird. Erfahrungen haben gezeigt, daß für eine gute Wirkung ein 2-monatiger Reinigungsturnus notwendig ist. Die Mindestanzahl dieser Pflege beträgt  $2 \times$  im Jahr. Bei der Durchführung dieser zusätzlichen Pflege wird von dem Zahnhygieniker der Zahnbelag zuerst mit der harten, dann mit der mittelharten und anschließend mit der weichen Paste behandelt. Dabei wird ein Aufrauh der Zahnoberfläche mit der harten Paste angestrebt, um die Fluorkomponente des Zahnpflegemittel zum Erzielen einer Langzeitwirkung in dieser rauhen Oberfläche einzubetten. Die mittelharte und die Weiche Paste sollen die größten Unebenheiten auf dem Zahn wegpolieren.

Bekannte Zahnpasten zur vorbeugenden Zahnhygiene Prophylaxe enthalten neben Silikaten auch Bimsstein, Zirkonsilikat bzw. hartes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Damit werden RDA-Werte von 250 (harte Paste), 120 (mittelharte Paste) und 40 (weiche Paste) erreicht. Versuche haben ergeben, daß der Kupferabrieb dieser 3 Varianten mit 70-100 mgCu relativ hoch, aber doch nicht sehr unterschiedlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Zahnpflegemittel zur vorbeugenden Zahnhygiene, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Putzkörper eine Mischung, bestehend aus einer synthetisch hergestellten Fällungskieselsäure und einem Perlit, enthält.

Das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel kann neben dem Putzkörper, der 30-50 Gew.-% des gesamten Zahnpflegemittels ausmachen kann, 50-70 Gew.-% eines Lösungsmittelgemisches, bestehend aus Glycerin (86 %) und Wasser im Verhältnis von 1:1, enthalten.

Der Anteil an Fällungskieselsäure kann in dem Putzkörper den Anteil an Perlit übersteigen. Diese Maßnahme kann die Einstellung einer mittleren Abrasivität bewirken.

Das Lösungsmittel kann aus Glycerin (86 %) und Wasser im beliebigen Mischungsverhältnis, vorzugsweise 1:1, bestehen.

Der Putzkörper kann überwiegend amorphe Fällungskieselsäure enthalten, um die Abrasivität auf einen niedrigen Wert einzustellen.

Das Verhältnis von Perlit zu Fällungskieselsäure kann je nach gewünschter Abrasivität 1 : 1 bis 1 : 6 betragen.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann das Zahnpflegemittel eine Fällungskieselsäure enthalten, die man dadurch erhält, daß man die in üblicher Weise auf dem Fällungswege erhaltenen Kieselsäuren unterschiedlicher Teilchengröße und Teilchendichte in der Suspensionsphase homogen miteinander vermischt und die Gemische in üblicher Weise durch Filtrieren, Waschen, Trocknen und Vermahlen aufarbeitet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Zahnpflegemittel eine Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten enthalten:

|    |  |                   |                     |
|----|--|-------------------|---------------------|
|    | Trocknungsverlust (DIN 53 198)   | %                 | 3 - 7               |
|    | Leitfähigkeit bei 25°C<br>( 4 %ige Aufschlammung)  | ,uS               | 400 - 800           |
|    | pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)   |                   | 6 - 7               |
|    | BET-Oberfläche (DIN 66 131)  | m <sup>2</sup> /g | 130 - 150           |
|    | Stampfdichte (DIN 53 194)  | g/l               | 100 - 150           |
|    | Makroporenvolumen D >30 nm<br>(nach der Hg-Einpreßmethode)                                 | ml/g              | 3,2 - 4,0           |
|    | Ölaufnahme n. Gardner  | ml/100 g          | 180 - 200           |
|    | Wasserrückhaltevermögen  | %                 | 76 - 79             |
|    | Cu-Abrieb  | mg                | 5 - 14              |
|    | RDA-Abrieb   |                   | 35 - 100            |
|    | REA-Abrieb   |                   | 40 - 90             |
|    | Kratzer  |                   | wenig - sehr wenige |
| 25 | Viskosität<br>(in 16 %iger Glyzerin-<br>Wasser-Dispersion 1 : 1<br>Spindel D mit Helipath) | mPas              | 5000 - 10 000       |
| 30 | Fe-Gehalt.   | ppm               | 240 - 280           |

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Zahnpflegemittel eine Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten

35

40

45

50

55

|  |                   |       |               |
|--|-------------------|-------|---------------|
| Trocknungsverlust (DIN 53 198)   | %                 | 3     | - 7           |
| Leitfähigkeit bei 25°C<br>( 4 %ige Aufschlammung)  | ,uS               | 400   | - 800         |
| pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)   |                   | 6     | - 7           |
| BET-Oberfläche (DIN 66 131)  | m <sup>2</sup> /g | 130   | - 150         |
| Stampfdichte (DIN 53 194)  | g/l               | 100   | - 150         |
| Makroporenvolumen D >30 nm<br>(nach der Hg-Einpreßmethode)                               | ml/g              | 3,2   | - 4,0         |
| Ölaufnahme n. Gardner  | ml/100g           | 180   | - 200         |
| Wasserrückhaltevermögen  | %                 | 76    | - 79          |
| Cu-Abrieb  | mg                | 5     | - 14          |
| RDA-Abrieb   |                   | 35    | - 100         |
| REA-Abrieb   |                   | 40    | - 90          |
| Kratzer  |                   | wenig | - sehr wenige |
| Viskosität<br>(in 16 %iger Glyzerin-Wasser-<br>Dispersion 1:1 Spindel D mit<br>Helipath) | mPas              | 5000  | - 10 000      |
| Fe-Gehalt  | ppm               | 240   | - 280         |

30 enthalten, welche dadurch hergestellt wird, daß man zum einen eine Verdickungs-fällungskieselsäuresuspension durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit einer Säure unter Vermeidung einer Gelbildung herstellt, wobei zur Fällung der Kieselsäure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 bis 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung, die Säure und die Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrecht erhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90 °C derartig eingespeist werden, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist und der pH-Wert mit Schwefelsäure unter 7 eingestellt wird, zum anderen eine Abrasivfällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man eine Originalfällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung mit einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C, wobei gegebenenfalls der Behälterinhalt während der gesamten Fälldauer intensiv geschert wird, derart hergestellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet ist, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt, mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l verdünnt, auf 80 - 90°C erwärmt, und unter Konstanthalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißen Wasser über eine Fälldauer von 15 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, beide Fällungskieselsäuresuspensionen miteinander vermischt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, sprühtrocknet und anschliessend mit der Luftstrahlmühle vermahlt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verdickungskieselsäuresuspension im wesentlichen gemäß DE-AS 14 67 019 hergestellt.

Abrasivfällungskieselsäuresuspension wird vorzugsweise im wesentlichen gemäß DE-OS 31 14 493,

Beispiel 10 hergestellt.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Mischen von Fällungskieselsäuren unterschiedlicher Eigenschaften in der Suspensionsphase zu besonders wertvollen Fällungskieselsäuren für den Einsatz in Zahnpflegemitteln kommt. Geeignete Fällungskieselsäuresuspensionen sind direkt durch Fällung oder durch  
5 Wiederaufschlammung von Fällungskieselsäurefilterpressenteig erhältlich. Vorzugsweise werden direkt durch Fällung hergestellte Fällungskieselsäuresuspensionen verwendet.

Die durch das erfindungsgemäße Mischen von Fällungskieselsäuresuspensionen durch Filtrieren, Trocknen und Vermahlen gewonnenen Fällungskieselsäuren haben in Zahnpflegemitteln günstigere Eigenschaften als Trockenmischung derselben Ausgangsfällungskieselsäure im gleichen Verhältnis.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten Fällungskieselsäuren zeigen synergistische Effekte derart, daß bei gegebener Viskositäts- bzw. Verdickungswirkung eine unerwartet hohe Abrasivität auftritt, d.h., die Viskositäts-Abrasivitätsbeziehung verläuft überraschenderweise nicht linear (vgl. Figur 1).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Fällungskieselsäuren lassen sich vorteilhafterweise besonders leicht herstellen, weil die Mengen über geeignete Volumen- oder Gewichtsmessungen bei bekannten Feststoffge-  
15 halten kontinuierlich oder chargenweise exakt eingestellt werden können. Ferner wirkt der Naßprozess vorteilhafterweise keine Staubprobleme auf. Auch Entmischungerscheinungen sind minimiert.

Anscheinend verlieren in Naßmischungen im Unterschied zu Trockenmischungen die Komponenten einen Teil ihrer Identität. Beim Vermischen und vermutlich besonders beim Trocknen kommt es zur Wechselwirkungen kleiner mit größeren Teilchen, wobei die kleinen Teilchen an größere Teilchen angela-  
20 gert werden oder aufwachsen.

Auch verschiedene Formen gegenseitiger Flockung und Durchdringung in der wässrigen Phase sind in Betracht zu ziehen.

Eine erste deutliche Unterscheidung zwischen Trocken- und Naßmischung ergibt sich aus der Teilchengrößenverteilung der gemahlten Proben. Während die Trockenmischung zweier Fällungskieselsäuren mit unterschiedlicher Korngröße und Dichte bei der Vermessung im Coulter Counter erwartungsgemäß 2  
25 Maxima zeigt und die entsprechende Kurve einen Höcker aufweist, verläuft die Kurve der gleichen Fällungskieselsäuren, im gleichen Verhältnis naß miteinander gemischt, vollkommen harmonisch (vgl. Figur 2).

Ein weiterer merklicher Unterschied besteht in der Verdickungswirkung. Die erfindungsgemäße  
30 Fällungskieselsäure erhöht die Viskosität einer Modellmischung aus Glycerin und Wasser deutlich weniger als das Trockengemisch.

Fällungskieselsäuren mit mäßiger Verdickungskraft erlauben höhere Füllungsgrade und damit die Herstellung von Pasten mit "vollem" Charakter.

Niedrig gefüllte Pasten wirken demgegenüber im Mund "leer" bzw. "wässrig".

35 Die verdickende Wirkung der Fällungskieselsäure muß sich bei der Einarbeitung in die Zahnpasta-Masse voll entfalten, d.h. es darf danach keine Veränderung des rheologischen Verhaltens der Zahnpasta auftreten, die das Befüllen und spätere Entleeren der Tuben und Behältnisse erschwert oder gar unmöglich macht.

Grundsätzlich soll ein Zahnpflegemittel die Reinigungswirkung der Zahnbürste unterstützen bzw.  
40 erhöhen, indem zwischen Borste und Zahnoberfläche ein Film aufgebaut wird, der Zahnbeläge mechanisch entfernt.

Diese Leistung kann nur von einem Mittel mit abrasiven Eigenschaften erbracht werden.

Bei gleicher REA-Abriebleistung sind selbstverständlich Fällungskieselsäuren zu bevorzugen, die die wenigsten Kratzer erzeugen.

45 Die erfindungsgemässen Fällungskieselsäuren vereinigen in vorteilhafter Weise Forderungen nach stabiler Viskositätsentwicklung in mittlerer Höhe mit hoher Abrasiv- und Reinigungswirkung unter Vermeidung tiefer Kratzer.

Die Messung der Abrasivität wird bei extrahierten, radioaktiv gemachten menschlichen Zähnen an freigelegtem Zahnbein (RDA-Wert) oder an Zahnschmelz (REA-Wert) durchgeführt. Gemessen wird jeweils  
50 die Zunahme der Radioaktivität der Suspension des zu prüfenden Zahnpflegemittels nach definierter Bearbeitung der Probezähne mit Bürsten.

Ersatzweise kann die Gewichtsabnahme von Kupferplatten beim Bürsten mit Prüfsuspension bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte lassen sich aber häufig nicht mit RDA- und REA-Werten vergleichen.

15 In Speziallaboratorien erhält man mit verfeinerten, z.B. mikroskopischen, Methoden Aufschluß über die reinigende und polierende Wirkung von Zahnpflegemitteln, wobei Proben, die viele oder tiefe Kratzer verursachen, ausgeschieden werden. Diese Untersuchungen werden an extrahierten tierischen oder menschlichen Zähnen durchgeführt.

Beispiele

Der Feststoffgehalt (Fällungskieselsäuregehalt) der Fällungskieselsäuresuspension wird wie folgt bestimmt:

- 5 250 ml der auf 20°C abgekühlten Fällungskieselsäuresuspension werden auf einer Porzellannutsche (Ø 120 mm) abgenutscht und danach der Filterkuchen mit 500 ml Wasser elektrolytarm gewaschen. Der Kuchen wird bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

10 Berechnung:  $g \text{ Auswaage} \times 4 = g \text{ Feststoff/l}$

Beispiel 1

- 15 Es wird eine Fällungskieselsäure mit Verdickungswirkung im wesentlichen gemäß DE-AS 14 67 019 hergestellt. In Abänderung hierzu wird aus ökonomischen Gründen konzentrierte Natriumsilikatlösung (Dichte = 1,353 g/ml) und konzentrierte Schwefelsäure (96 %) eingesetzt. Hieraus resultiert ein Feststoffgehalt von 85 g/l in der Fällungskieselsäuresuspension.

- 20 In einem gummierten 120 l-Fällgefäß werden 73 l heisses Wasser und 5,25 l Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho = 1,353 \text{ g/ml}$ , Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$ ) unter Rühren auf 85°C erhitzt. In diese alkalische Fällungsvorlage werden während der folgenden 90 Minuten unter Rühren und Aufrechterhaltung der Temperatur von 85°C gleichzeitig 16,5 l Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho = 1,353 \text{ g/ml}$ , Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$ ) mit 11,0 l/Stunde und 1,448 l Schwefelsäure (96 %ig) mit 0,965 l/Stunde dosiert. Die Zugabe der Reaktionsteilnehmer wird beendet, bevor die Viskosität des Reaktionsmediums nach Durchlaufen eines

- 25 Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist. Danach wird die so erhaltene Fällungskieselsäuresuspension mit Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt, was durch einen mehrere Minuten lang andauernden Säurezufluß mit 1,25 l/Stunde geschieht. Die auf diese Weise erhaltene Fällungskieselsäuresuspension hat einen Feststoffgehalt von 85,0 g/l.

- 30 Die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen, Sprühtrocknen und Vermahlen auf der Luftstrahlmühle erhaltene Fällungskieselsäure hat die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten.

Beispiel 2

- 35 Das Beispiel beschreibt die Herstellung einer Abrasivfällungskieselsäure gemäß DE-OS 31 14 493, Beispiel 10, jedoch mit der Abänderung, daß die gesamte Wassermenge zur Fällungsvorlage gegeben wird, wodurch die Wasserzugabe während der Fällung entfällt, und die Fällzeit von 60 auf 100 Minuten verlängert wird.

- 40 In einem gummierten 120 l-Fällgefäß werden 73 l heißes Wasser und 5,25 l Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho = 1,353 \text{ g/ml}$ ; Modul:  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$ ) unter Rühren auf 85 °C erhitzt. In diese alkalische Fällungsvorlage werden während der folgenden 90 Minuten unter Rühren und Aufrechterhaltung der Temperatur von 85°C gleichzeitig 16,5 l Natriumsilikatlösung (Dichte  $\rho = 1,353 \text{ g/ml}$ ; Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$ ) mit 11,0 l/h und 1,448 l konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) mit 0,965 l/h dosiert. Die Zugabe der

- 45 Reaktionsteilnehmer wird beendet, bevor die Viskosität des Reaktionsmediums nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist. Danach wird die so erhaltene Fällungskieselsäuresuspension mit konzentrierter Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt, was durch einen mehrere Minuten lang andauernden Säurezufluß mit 1,25 l/h geschieht. Die auf diese Weise erhaltene Fällungskieselsäuresuspension hat einen

- 50 Feststoffgehalt von 85 g/l. Ihr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gehalt liegt bei 55 g/l. Während der gesamten Fälldauer von 90 Minuten wird mittels einer Kreiselpumpe, die den Behälterinhalt mehrfach umwälzt, intensiv geschert. Nähere Angaben über die apparative Einrichtung sowie über die Scherbedingungen finden sich in der DE-PS 17 67 332 und dort insbesondere in Spalte 8, Zeilen 31 - 68.

- 55 Die auf diese Weise hergestellte Originalfällungskieselsäuresuspension wird mit Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 13 g/l und 8,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /l eingestellt. 16,06 l dieser Suspension werden in einem gummierten 120 l-Fällgefäß unter Rühren auf 85°C erhitzt. Unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur und eines pH-Wertes von 8,5 werden für die Dauer von 100 Minuten gleichzeitig 23,1 l Wasser-

- glaslösung (Dichte = 1,353 g/ml; Modul  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,46$ ) mit einer Geschwindigkeit von 231,0 ml/min und 1,94 l Schwefelsäure (96 %ig) mit einer Geschwindigkeit von 19,4 ml/min. zur Fällungskieselsäuresuspension hinzugegeben. Die Fällungskieselsäuresuspension wird anschliessend mit Schwefelsäure (96 %ig) auf einen pH-Wert von ca. 3,5 eingestellt. Die erhaltene
- 5 Fällungskieselsäuresuspension hat einen Feststoffgehalt von 92,0 g/l.

Die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erhaltene Fällungskieselsäure hat die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten:

### 10 Beispiel 3

- 18,05 m<sup>3</sup> Suspension der Abrasivfällungskieselsäuresuspension mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 92,0 g/l gemäß Beispiel 2 werden mit 40,0 m<sup>3</sup> Suspension einer Verdickungsfällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 mit einem Fällungskieselsäuregehalt von 85,0 g/l entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 1:2
- 15 - (bezogen auf den Fällungskieselsäuregehalt) gemischt.

Zur Weiterverarbeitung wird die Fällungskieselsäure dieses Suspensionsgemisches mittels Filterpressen abgetrennt. Der Fällungskieselsäuregehalt im Filterpressenteig beträgt 24 %. Der gewaschene und sprühgetrocknete Filterpressenteig wird luftstrahlvermahlen. Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die in der Tabelle 1 aufgeführten physikalisch-chemischen Kenndaten auf.

20

Tabelle 1

|  |                   | Beisp. 1 | Beisp. 2 | Beisp. 3 |
|--|-------------------|----------|----------|----------|
| Trocknungsverlust (DIN 53 198)   | %                 | 5        | 5        | 5        |
| Leitfähigkeit bei 25°C<br>(4 %ige Aufschlämmung)                             | µS                | 730      | 460      | 740      |
| pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)   |                   | 6,3      | 6,9      | 6,3      |
| BET-Oberfläche (DIN 66 131)  | m <sup>2</sup> /g | 185      | 40       | 140      |
| Stampfdichte (DIN 53 194)  | g/l               | 80       | 240      | 130      |
| Makroporenvolumen D>30 nm<br>(nach der Hg-Einpreßmethode)                    | ml/g              | 3,8      | 1,1      | 3,0      |
| Ölaufnahme n. Gardner  | ml/100g           | 280      | 80       | 184      |
| Wasserrückhaltevermögen  | %                 | 80       | 56       | 76       |
| Cu-Abrieb  | mg                | 1        | 20       | 12       |
| RDA-Abrieb   |                   | 23       | 170      | 80       |
| REA-Abrieb   |                   | 25       | 130      | 70       |
| Kratzer  | sehr wenige       |          | viel     | wenige   |
| Viskosität ( in 15 %iger<br>Wasser-Dispersion 1:1<br>Spindel D mit Helipath) | mPas              | 72 000   | < 100    | 6000     |
| Fe-Gehalt  | ppm               | 260      | 240      | 240      |

Die physikalisch-chemischen Kenndaten, die in der Anmeldung angegeben werden, werden wie folgt bestimmt: Trocknungsverlust nach DIN 53 198.

- 55 Leitfähigkeit bei 25°C  
4 %ige Aufschlämmung



Eine Probe von 4,0 g wird mit 50 ml vollentsalztem Wasser in einem 150 ml-Becherglas erhitzt und eine Minute unter Rühren gekocht. Anschließend wird die Suspension in einen 100 ml-Kolben überführt, abgekühlt und mit vollentsalztem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit einem handelsüblichen Meßgerät, z.B. der "Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten" (WTW), Konduktometer Typ LF 530, bei 25°C gemessen. pH-Wert in 5 % wässriger Dispersion nach DIN 53 200  
 5 BET-Oberfläche gemäß DIN 66 131

Eine Probe wird bei 100°C mit Stickstoff gespült. Die volumetrische Messung wird mit Reinststickstoff  
 10 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (-195,8°C) durchgeführt. Stampfdichte gemäß DIN 53 194

Die Untersuchung wird ohne Vorbehandlung der Probe vorgenommen.  
Makroporenvolumen D > 30 nm nach der Hg-Einpreßmethode

Die Messung erfolgt mit dem Mercury Pressure Porosimeter, 200 Series, der Fa. Carlo Erba Strumentazione  
 15 Ölaufnahme n. Gardner-Coleman  
 gemäß ASTM : D 1483-60

#### 20 Wasserrückhaltevermögen

Das Wasserrückhaltevermögen zeigt den, nach Abpressen von Fällungskieselsäuresuspension und Auswaschen auf Elektrolytarmut, enthaltenen Wasseranteil im Pressenteig auf. Zur Bestimmung werden 250  
 25 g Pressenteig bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet.

#### Berechnung:

$$30 \quad 100 - \frac{\text{Auswaage} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Wasserrückhaltevermögen}$$

Teilchengrößenverteilung  
 35 gemäß Coulter Counter/100µm Kap.

Die Messung erfolgt mit dem Coulter Counter-Modell TA II der Fa. Coulter Eletronics GmbH

#### 40 Bestimmung des Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion

##### a) Herstellung der Glyzerindispersion

153 g Glyzerin (wasserfrei, reinst pH Eur, BP USP, Dichte = 1,26 g/ml, Fa. Merck, Darmstadt), werden  
 45 in einem Polyäthylenbecher (250 ml) eingewogen. Mit dem Spatel werden vorsichtig 17 g Fällungskieselsäure untergemischt. Die Mischung wird anschließend mit einem Flügelrührer (Durchmesser 5,2 cm) 12 Minuten lang bei 1.500 Upm homogenisiert.

##### 50 b) Durchführung der Abriebmessung

Die Bestimmung der Abriebmessung erfolgt in dem Abriebtestgerät, welches gemäß den folgenden Druckschriften bekannt ist: (1) Pfrengle: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63 (5) (1961), Seiten 445 bis 451 "Abrasion und Reinigungskraft von Putzkörpern in Zahnpasten" (2) A. RENG, F. DANY; Parfümerie und  
 55 Kosmetik 59 (2) (1978), Seiten 37 bis 45; "Anwendungstechnische Prüfung von Zahnpasten". Dazu werden die 6 Tröge des Testgerätes mit je 20 ml der homogenen Dispersion beschichtet. Der Abrieb, den sechs plangeschliffene Nylonbürsten an sechs plangeschliffenen Cu-Bleichen (Elektrolyt-Kupfer) in fünf Stunden mit 50.000 Doppelhuben bewirken, wird durch Differenzwägung bestimmt. Bei der Berechnung der

Abrasivität werden von den erhaltenen Werten Mittelwerte gebildet. Der Abrieb (Abrasivität) wird in mg Cu angegeben. RDA-Abrieb  
REA-Abrieb

- 5 Die RDA-Methode wird beschrieben in Journal of Dental Research, 55 (4), 563 (1976), und wird auch für den REA-Abriebtest angewandt. Kratzer werden visuell mittels Mikroskop bestimmt.

#### 10 Bestimmung der Viskosität

gemessen in 16 %iger Glycerin/Wasser-Dispersion (Gemisch 1:1) mit Brookfield-Viskosimeter RTV, Spindel 10, mit Helipath bei 10 UpM.

#### 15 1. Probeansätze

48 g Kieselsäure  
126 g Glycerin (etwa 87%, reinst Ph Eur.  
BP, Dichte = 1,23 g/ml  
Fa. Merck, Darmstadt  
126 g Wasser dest.

25 300 g 16 %ige Dispersion bezogen auf  
Kieselsäure

#### 2. Durchführung

- 30 Die Abrasivkieselsäuren wurden von Hand in einem 400 ml-Becherglas (breite Form) in das Glycerin/Wasser-Gemisch mit einem Glasstab eingerührt (1 Minute) und 24 Stunden stehen gelassen. Danach wird die Viskosität gemessen.

#### 35 3. Messung

Die Viskositätsmessung wird in demselben Becherglas mit dem Brookfield-Viskosimeter RVT, Spindel 10, mit Helipath bei 10 UpM durchgeführt.

40

#### 4. Ausrechnung

Abgelesener Skalenwert  $\times$  Faktor = Viskosität in mPas.

45

#### Pasten zur Prophylaxe (gemäß Erfindung)

- 50 1. Zusammenmischung der pulverförmigen Komponenten im Turbulamischer (5 Min.)  
2. Herstellung des Lösungsmittelgemisches Glycerin (86 %) und destilliertes Wasser im Verhältnis 1:1.

#### 3. Herstellung der Pasten

55

Die pulverförmigen Komponenten werden in einem 600 ml Becherglas vorgelegt, auf einer Waage tariert und so lange das Lösungsmittelgemisch portionsweise mit einem Spatel eingerührt, bis eine der Nupro-Pasten ähnliche Konsistenz erreicht ist, anschließend Zugabe von 1 % Aromaöl. (Pefferminz) Zur

Homogenisierung wurde dann die Mischung nochmals durch ein 1 mm Sieb passiert. Die Zusammensetzung der Paste errechnet sich dann aus der Einwaage des Trägers und der zugegebenen Lösungsmittelmenge.

Als Fällungskieselsäure wird die Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 3 eingesetzt.

5 Perlit 2000 ist ein Perlit mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

|    |                               |           |
|----|-------------------------------|-----------|
|    | Farbe                         | weiß      |
|    | Schüttgewicht                 | 80,0 g/l  |
|    | Wassergehalt                  | 0,5 %     |
|    | Glühverlust                   | 1,0 %     |
| 10 | PH-Wert                       | 8,5       |
|    | Wet Density                   | 150,0 g/l |
|    | Durchlaufwert                 | 450,0 ml  |
|    | Grobteile, nicht anschwemmbar | 1,0 %     |

15

#### Korngrößenverteilung/Particles-Size

|    |               |    |       |        |       |       |       |       |        |         |      |
|----|---------------|----|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|------|
| 20 | $\mu\text{m}$ | <2 | 2-6,3 | 6,3-10 | 10-20 | 20-45 | 45-63 | 63-90 | 90-125 | 125-200 | >200 |
|    | %             | 1  | 4     | 5      | 15    | 10    | 25    | 15    | 10     | 10      | 5    |

#### Chemische Analyse/Chemical Analysis

|    |                                |          |
|----|--------------------------------|----------|
| 25 | SiO <sub>2</sub>               | 75,0 %   |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,0 %    |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,0 %   |
|    | CaO                            | 0,5 %    |
|    | K <sub>2</sub> O               | 4,0 %    |
| 30 | MgO                            | Spuren % |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 5,0 %    |

Die hergestellten Pasten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt:

35

Tabelle 2

40

| Paste               | 1              | 2      | 3      | 4      | 5      | 6               | 7      |
|---------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|--------|
|                     | harte<br>Paste |        |        |        |        | weiche<br>Paste |        |
| 45 Perlit 2000      | 22,00          | 13,00  | 9,50   | 7,20   | 6,00   | 5,00            | -      |
| Fällungskieselsäure | 22,00          | 26,00  | 28,50  | 28,80  | 30,00  | 30,00           | 35,00  |
| Wasser entsalzt     | 22,00          | 27,00  | 28,00  | 30,00  | 30,00  | 31,00           | 31,00  |
| 50 Glyzerin         | 33,00          | 33,00  | 33,00  | 33,00  | 33,00  | 33,00           | 33,00  |
| Armoaöl             | 1,00           | 1,00   | 1,00   | 1,00   | 1,00   | 1,00            | 1,00   |
|                     | 100,00         | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00          | 100,00 |

55

Verhältnis von Perlit 2000 zu Fällungskieselsäure in den Pasten

- Paste 1     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 1 : 1  
 Paste 2     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 1 : 2  
 5     Paste 3     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 1 : 3  
       Paste 4     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 1 : 4  
       Paste 5     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 1 : 5  
       Paste 6     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 1 : 6  
       Paste 7     Perlit 2000 : Fällungskieselsäure = 0 : 1  
 10     Die Pasten 1 und 2, die ein Verhältnis von Perlit zu Fällungskieselsäure von 1 : 1 bis 1 : 2 aufweisen,  
       sind harte Pasten.  
       Die Pasten 3 und 4, die ein Verhältnis von Perlit zu Fällungskieselsäure von 1 : 3 bis 1 : 4 aufweisen,  
       sind mittelharte Pasten.  
       Die Pasten 5 und 6, die ein Verhältnis von Perlit zu Fällungskieselsäure von 1 : 5 bis 1 : 6 aufweisen,  
 15     sind weiche Pasten.  
       Die Paste 7, die kein Perlit enthält, ist zu weich.  
       Pasten, die dieses Mischungsverhältnis nicht aufweisen, sind nicht lagerstabil.

20     Beschreibung der Pasten

Perlit 2000 ist die abrasivere Komponente im Vergleich zur Fällungskieselsäure, hat aber nahezu keine Saugfähigkeit bzw. Adsorptionsfähigkeit. So besteht nicht die Möglichkeit, das Verhältnis Perlit 2000 : Fällungskieselsäure 1 : 1 zugunsten Perlit 2000 zu verschieben, da die Paste sonst instabil wird und  
 25     Flüssigkeit separiert und das Sediment sehr hart wird. Im umgekehrten Fall kann aber eine Paste mit der Fällungskieselsäure allein hergestellt werden.

Perlit 2000 hat eine hohe Abrasivität und verursacht deshalb Riefen auf der Zahnoberfläche. Mit der Fällungskieselsäure als Putzkörper mittlerer Abrasivität kann der Riefenwert entscheidend verbessert werden.

30

Auswertungsdiagramme von Kratzwertbestimmungen handelsüblicher Prophylaxepasten (Nupro) und Fällungskieselsäure/Perlit 2000 Pasten

35     Die Nupro-Pasten wirken auf den Zahnschmelz sehr viel ungünstiger. Die Auswertung des Riefen- bzw. Kratzwertes der einzelnen Pasten ist wie folgt:

40

45

50

55

|    | Pasten                                    | Kratzwert<br>n.30 min. | RDA-Wert         | Kupferabrieb<br>(mgCu) |
|----|---|------------------------|------------------|------------------------|
| 5  | Nupro-hart                                | 800                    | nicht<br>bekannt | 95                     |
| 10 | Nupro-mittelhart                          | 367                    | nicht<br>bekannt | 85                     |
|    | Nupro-weich                               | 212                    | nicht<br>bekannt | 75                     |
| 15 | Fällungskieselsäure/<br>P 2000 hart       |                        | 348              | 260                    |
|    | Fällungskieselsäure/<br>P 2000 mittelhart | 122                    | 266              | 380                    |
| 20 | Fällungskieselsäure/<br>P 2000 weich      | 110                    | 188              | 450                    |
|    |   |                        |                  | 26                     |

25

Kratzwert

Ein Kratzwert von  $100 \pm 20$  wird für Prophylaxepasten toleriert. Im Vergleich dazu haben die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäurepasten Werte um 20 - 60. Der Riefenwert wird in der Literatur als Mittenrauheitswert (RA) ermittelt. Die Messungen werden an jeweils 4 Zähnen durchgeführt, wobei ein definierter Vergleich in die Versuche einbezogen wird. Bereits anhand der Kurven (Figur 3 und Figur 4) ist zu sehen, daß sich die Nupro-Pasten wesentlich ungünstiger im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Pasten verhalten.

35

Kupferabrieb

Betrachtet man den Kupferabrieb, bleibt festzustellen, daß die Reinigungskraft der erfindungsgemäßen Pasten deutlich höher gegenüber den Nupro-Pasten ist, und dennoch zeigt die Kratzbestimmung, daß eine schonendere Behandlung zu erwarten ist.

40

RDA-Wert

45

Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß die mit erfindungsgemäßen Prophylaxepasten den Vorteil gegenüber bereits bekannten und marktgängigen Produkten haben, daß sie deutlich höhere Reinigungskraft aufweisen und dabei noch schonender auf den Zahnschmelz einwirken.

50

Ansprüche

1. Zahnpflegemittel zur vorbeugenden Zahnhygiene, dadurch gekennzeichnet, daß es als Putzkörper eine Mischung, bestehend einer synthetisch hergestellten Fällungskieselsäure und einem Perlit, enthält.
2. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es neben 30-50 % Putzkörper 50-70% eines Lösungsmittelgemisches Glycerin zu Wasser 1:1 enthält.
3. Zahnpflegemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Putzkörper mehr Fällungskieselsäure als Perlit enthält.

55

4. Zahnpflegemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Fällungskieselsäure enthält, die man dadurch erhält, daß man die in üblicher Weise auf dem Fällungswege erhaltenen Fällungskieselsäuren unterschiedlicher Teilchengrößen und Teilchendichte in der Suspensionsphase homogen miteinander vermischt und die Gemische in üblicher Weise durch Filtrieren, Waschen, Trocknen und Vermahlen aufarbeitet.

5. Zahnpflegemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

|  |                   |                     |
|--|-------------------|---------------------|
| Trocknungsverlust (DIN 53 198)   | %                 | 3 - 7               |
| Leitfähigkeit bei 25°C<br>(4 %ige Aufschlammung)   | ,uS               | 400 - 800           |
| pH-Wert (5 % nach DIN 53 200)  |                   | 6 - 7               |
| BET-Oberfläche (DIN 66 131)  | m <sup>2</sup> /g | 130 - 150           |
| Stampfdichte (DIN 53 194)  | g/l               | 100 - 150           |
| Makroporenvolumen D >3 nm<br>(nach der Hg-Einpreßmethode)                                | ml/g              | 3,2 - 4,0           |
| Ölaufnahme n. Gardner  | ml/100g           | 180 - 200           |
| Wasserrückhaltevermögen  | %                 | 76 - 79             |
| Cu-Abrieb  | mg                | 5 - 14              |
| RDA-Abrieb   |                   | 35 - 100            |
| REA-Abrieb   |                   | 40 - 90             |
| Kratzer  |                   | wenig - sehr wenige |
| Viskosität<br>(in 16 %iger Glyzerin-<br>Wasser-Dispersion 1:1<br>Spindel D mit Helipath) | mPas              | 5000 - 10 000       |
| Fe-Gehalt  | ppm               | 240 - 280           |

6. Zahnpflegemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet daß man die Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten

40

45

50

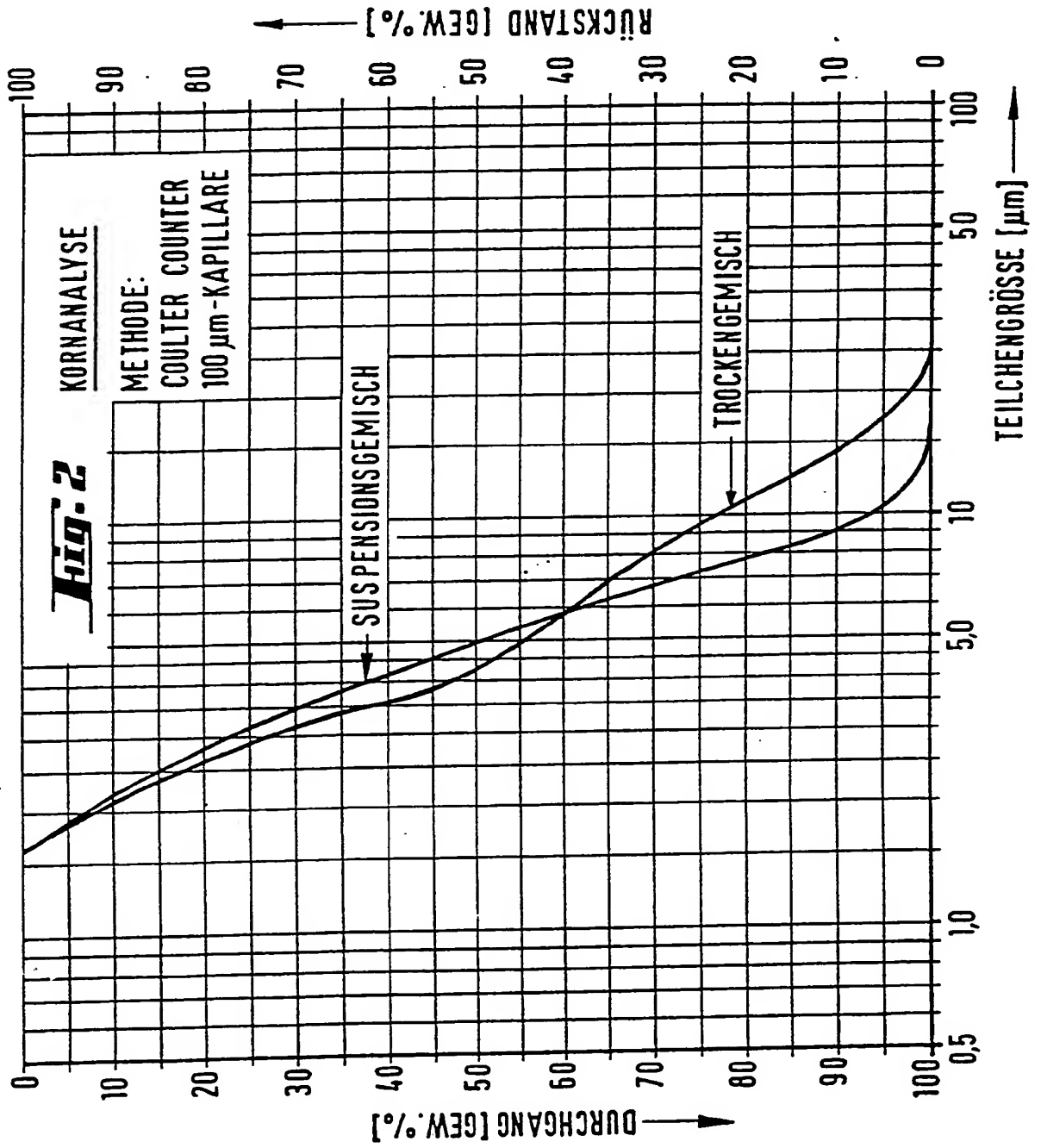
55

|   |                   |       |   |             |
|---|-------------------|-------|---|-------------|
| Trocknungsverlust (DIN 53 198)  | %                 | 3     | - | 7           |
| Leitfähigkeit bei 25°C<br>(4 %ige Aufschlammung)  | µS                | 400   | - | 800         |
| pH-Wert ( 5 % nach DIN 53 200)  |                   | 6     | - | 7           |
| BET-Oberfläche (DIN 66 131)   | m <sup>2</sup> /g | 130   | - | 150         |
| Stampfdichte (DIN 53 194)   | g/l               | 100   | - | 150         |
| Makroporenvolumen D >30 nm<br>(nach der Hg-Einpreßmethode)                                | ml/g              | 3,2   | - | 4,0         |
| Ölaufnahme n. Gardner   | ml/100g           | 180   | - | 200         |
| Wasserrückhaltevermögen   | %                 | 76    | - | 79          |
| Cu-Abrieb   | mg                | 5     | - | 14          |
| RDA-Abrieb  |                   | 35    | - | 100         |
| REA-Abrieb  |                   | 40    | - | 90          |
| Kratzer   |                   | wenig | - | sehr wenige |
| Viskosität<br>( in 16 %iger Glyzerin-<br>Wasser-Dispersion 1:1<br>Spindel D mit Helipath) | mPas              | 5000  | - | 10 000      |
| Fe-Gehalt   | ppam              | 240   | - | 280         |

- dadurch hergestellt, daß man zum einen eine Verdickungsfällungskieselsäuresuspension durch Umsetzung einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure unter Vermeidung einer Gelbildung herstellt, wobei zur Fällung der Kieselsäure in eine vorgelegte Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 bis 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung die Säure und die Alkalisilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C derartig eingespeist werden, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, und der pH-Wert mit Schwefelsäure unter 7 eingestellt wird, zum anderen eine Abrasivfällungskieselsäuresuspension herstellt, indem man eine Originalfällungskieselsäuresuspension, die durch Fällung der Kieselsäure aus einer vorgelegten Alkalisilikatlösung mit einer Konzentration von etwa 5 - 25 g SiO<sub>2</sub> je Liter Lösung mit einer Säure und Alkalimetallsilikatlösung mit bestimmten Lösungskonzentrationen und bestimmten Zulaufgeschwindigkeiten unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur im Reaktionsmedium zwischen 80 und 90°C, wobei gegebenenfalls der Behälterinhalt während der gesamten Fälldauer intensiv geschert wird, derart hergestellt wird, daß die Viskosität des Reaktionsmediums in einem Zeitraum von mindestens 30 % der gesamten Fälldauer gleichmäßig niedrig und der pH-Wert zwischen 10 und 12 gehalten wird, und die Zugabe der Reaktionsteilnehmer beendet wird, bevor die Viskosität nach Durchlaufen eines Maximums auf einen weniger als 100 % über der Anfangsviskosität liegenden Wert gesunken ist, den pH-Wert mit Schwefelsäure auf 7 bis 9 einstellt, mit heißem Wasser auf einen Fällungskieselsäuregehalt von 10 - 30 g/l und Natriumsulfatgehalt von 6 - 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l verdünnt, auf 80 - 90°C erwärmt und unter Konstanthalten dieses pH-Wertes durch gleichzeitigen Zulauf von Alkalimetallsilikatlösung, Schwefelsäure und gegebenenfalls heißem Wasser über eine Fälldauer von 15 bis 180 Minuten eine Fällungskieselsäureendkonzentration von 40 bis 80 g/l einstellt, die Suspension mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unter 7 ansäuert, beide Fällungskieselsäuresuspensionen miteinander vermischt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, sprühtrocknet und anschliessend mit der Luftstrahlmühle vermahlt.







# **Fig. 3** AUF DEM MARKT GÄNGIGE PROPHYLAXEPASTEN

| HART     |   |                     |   |                     | MITTELHART  |          |   |                     |   | WEICH               |   |          |   |                     |   |
|----------|---|---------------------|---|---------------------|---|----------|---|---------------------|---|---------------------|---|----------|---|---------------------|---|
| RZ       | 0,138 $\mu\text{m}$   | 2,070 $\mu\text{m}$ | RZ  | 0,177 $\mu\text{m}$ | 0,876 $\mu\text{m}$   | RZ       | 0,138 $\mu\text{m}$   | 0,843 $\mu\text{m}$ | RZ  | 0,138 $\mu\text{m}$ | 0,843 $\mu\text{m}$   | RZ       | 0,138 $\mu\text{m}$   | 0,843 $\mu\text{m}$ |   |
| RA       | 0,033 $\mu\text{m}$   | 0,701 $\mu\text{m}$ | RA  | 0,038 $\mu\text{m}$ | 0,354 $\mu\text{m}$   | RA       | 0,032 $\mu\text{m}$   | 0,262 $\mu\text{m}$ | RA  | 0,032 $\mu\text{m}$ | 0,262 $\mu\text{m}$   | RA       | 0,032 $\mu\text{m}$   | 0,262 $\mu\text{m}$ |   |
| RS       | 0,034 $\mu\text{m}$   | 0,830 $\mu\text{m}$ | RS  | 0,059 $\mu\text{m}$ | 0,421 $\mu\text{m}$   | RS       | 0,039 $\mu\text{m}$   | 0,323 $\mu\text{m}$ | RS  | 0,039 $\mu\text{m}$ | 0,323 $\mu\text{m}$   | RS       | 0,039 $\mu\text{m}$   | 0,323 $\mu\text{m}$ |   |
| RP       | 0,076 $\mu\text{m}$   | 2,129 $\mu\text{m}$ | RP  | 0,208 $\mu\text{m}$ | 0,781 $\mu\text{m}$   | RP       | 0,181 $\mu\text{m}$   | 0,449 $\mu\text{m}$ | RP  | 0,181 $\mu\text{m}$ | 0,449 $\mu\text{m}$   | RP       | 0,181 $\mu\text{m}$   | 0,449 $\mu\text{m}$ |   |
| ZS       | 0,023 $\mu\text{m}$   | 1,110 $\mu\text{m}$ | ZS  | 0,080 $\mu\text{m}$ | 0,335 $\mu\text{m}$   | ZS       | 0,057 $\mu\text{m}$   | 0,243 $\mu\text{m}$ | ZS  | 0,057 $\mu\text{m}$ | 0,243 $\mu\text{m}$   | ZS       | 0,057 $\mu\text{m}$   | 0,243 $\mu\text{m}$ |   |
| Z1       | 0,115 $\mu\text{m}$   | 3,447 $\mu\text{m}$ | Z1  | 0,227 $\mu\text{m}$ | 0,784 $\mu\text{m}$   | Z1       | 0,227 $\mu\text{m}$   | 0,991 $\mu\text{m}$ | Z1  | 0,227 $\mu\text{m}$ | 0,991 $\mu\text{m}$   | Z1       | 0,227 $\mu\text{m}$   | 0,991 $\mu\text{m}$ |   |
| Z2       | 0,132 $\mu\text{m}$   | 1,836 $\mu\text{m}$ | Z2  | 0,254 $\mu\text{m}$ | 0,586 $\mu\text{m}$   | Z2       | 0,098 $\mu\text{m}$   | 1,125 $\mu\text{m}$ | Z2  | 0,098 $\mu\text{m}$ | 1,125 $\mu\text{m}$   | Z2       | 0,098 $\mu\text{m}$   | 1,125 $\mu\text{m}$ |   |
| Z3       | 0,142 $\mu\text{m}$   | 2,883 $\mu\text{m}$ | Z3  | 0,098 $\mu\text{m}$ | 1,367 $\mu\text{m}$   | Z3       | 0,151 $\mu\text{m}$   | 0,730 $\mu\text{m}$ | Z3  | 0,151 $\mu\text{m}$ | 0,730 $\mu\text{m}$   | Z3       | 0,151 $\mu\text{m}$   | 0,730 $\mu\text{m}$ |   |
| Z4       | 0,176 $\mu\text{m}$   | 1,538 $\mu\text{m}$ | Z4  | 0,225 $\mu\text{m}$ | 1,055 $\mu\text{m}$   | Z4       | 0,083 $\mu\text{m}$   | 0,872 $\mu\text{m}$ | Z4  | 0,083 $\mu\text{m}$ | 0,872 $\mu\text{m}$   | Z4       | 0,083 $\mu\text{m}$   | 0,872 $\mu\text{m}$ |   |
| Z5       | 0,127 $\mu\text{m}$   | 0,645 $\mu\text{m}$ | Z5  | 0,083 $\mu\text{m}$ | 0,586 $\mu\text{m}$   | Z5       | 0,129 $\mu\text{m}$   | 0,496 $\mu\text{m}$ | Z5  | 0,129 $\mu\text{m}$ | 0,496 $\mu\text{m}$   | Z5       | 0,129 $\mu\text{m}$   | 0,496 $\mu\text{m}$ |   |
| PROFIL R | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R            | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R            | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R            | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R            | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R            | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ |
|          |   |                     |   |                     |   |          |   |                     |   |                     |   |          |   |                     |   |
| HART     |   | MITTELHART          |   | WEICH               |   |          |   |                     |   |                     |   |          |   |                     |   |

#### **Frage: 4.** **PROPHYLAXEPASTEN MIT FÄLLUNGSKIESELSÄURE**

| HART     |   | MITTELHART |   | WEICH    |   |
|----------|---|------------|---|----------|---|
| RZ       | 0,091 $\mu\text{m}$   | RZ         | 0,129 $\mu\text{m}$   | RZ       | 0,588 $\mu\text{m}$   |
| RA       | 0,024 $\mu\text{m}$   | RA         | 0,032 $\mu\text{m}$   | RA       | 0,111 $\mu\text{m}$   |
| RS       | 0,024 $\mu\text{m}$   | RS         | 0,039 $\mu\text{m}$   | RS       | 0,139 $\mu\text{m}$   |
| RP       | 0,059 $\mu\text{m}$   | RP         | 0,076 $\mu\text{m}$   | RP       | 0,325 $\mu\text{m}$   |
| ZS       | 0,021 $\mu\text{m}$   | ZS         | 0,045 $\mu\text{m}$   | ZS       | 0,185 $\mu\text{m}$   |
| Z1       | 0,125 $\mu\text{m}$   | Z1         | 0,125 $\mu\text{m}$   | Z1       | 0,347 $\mu\text{m}$   |
| Z2       | 0,083 $\mu\text{m}$   | Z2         | 0,120 $\mu\text{m}$   | Z2       | 0,745 $\mu\text{m}$   |
| Z3       | 0,078 $\mu\text{m}$   | Z3         | 0,208 $\mu\text{m}$   | Z3       | 0,791 $\mu\text{m}$   |
| Z4       | 0,100 $\mu\text{m}$   | Z4         | 0,100 $\mu\text{m}$   | Z4       | 0,476 $\mu\text{m}$   |
| Z5       | 0,071 $\mu\text{m}$   | Z5         | 0,095 $\mu\text{m}$   | Z5       | 0,581 $\mu\text{m}$   |
| PROFIL R | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R   | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ | PROFIL R | $\uparrow$ 10mm 100 $\mu\text{m}$<br>$\rightarrow$ 10mm 1,000 $\mu\text{m}$ |
|          | 0'  |            | 0'  |          | 0'  |
|          |   |            |   |          | 30'   |

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 268 763  
A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87113005.0

(51) Int. Cl.4: **A61K 7/16 , C01B 33/154**

(22) Anmeldetag: 05.09.87

(30) Priorität: 21.11.86 DE 3639844

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.06.88 Patentblatt 88/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB LI NL SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 03.05.89 Patentblatt 89/18

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: Mühlemann, Hans R., Prof. Dr.  
Benstweg 8  
CH-8032 Zürich(CH)  
Erfinder: Müller, Karl-Hans, Dr.  
Robert-Koch-Strasse 17  
D-6454 Bruchköbel 1(DE)  
Erfinder: Neumüller, Matthias  
Lindenstrasse 18  
D-6467 Hasselroth 1(DE)

(54) **Zahnpflegemittel.**

(57) Die Zahnpasta zur vorbeugenden Zahnhygiene enthält neben einem Lösungsmittel als Putzkörper eine Mischung aus synthetisch hergestellter Fällungskieselsäure und Perlit.

Als Lösungsmittel wird ein Gemisch bestehend aus Glycerin (86 %) und Wasser verwendet.

**EP 0 268 763 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 3005

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  |  |
|---|---|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                     | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| X   | FR-A-2 173 996 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT)<br>* Seite 2, Zeilen 16-31; Seite 3, Zeilen 19-25; Ansprüche * | 1,3  | A 61 K 7/16<br>C 01 B 33/154             |
| A   | ---   | 2,4-6  |  |
| X   | FR-A-2 158 217 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT)<br>* Ansprüche *   | 1  |  |
| A   | ---   | 2-6  |  |
| A   | US-A-4 140 757 (SATISH K. WASON et al.)<br>* Ansprüche *  | 2-6  |  |
| A   | ---   |  |  |
| A,D   | DE-B-1 467 019 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT)<br>* Ansprüche *   | 5-6  |  |
| A   | EP-A-0 062 749 (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT)<br>* Ansprüche *; & DE - A - 31 14493 (Kat. D)                              | 5-6  |  |
|   | -----   |  |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |  |
| Recherchenort<br>BERLIN   |   | Abschlußdatum der Recherche<br>27-01-1989  | Prüfer<br>SIATOU E                       |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>-----<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |

EPO FORM 1503 02.82 (P0403)